Über den Einfluss
von Säuren, Basen, Salzen und anderen Stoffen auf die Drehung des Asparagins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am

1. August 1894

von

PAUL BLOSFELD
aus Kurland.

Opponenten:

Herr stud. phil. G. Giebe.
„ cand. phil. M. Herz.
„ Dr. phil. G. Pistor.

BERLIN
Druck von Alb. Sayffaerth
S., Prinzenstrasse 33.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0117

Meinen lieben Eltern.

Das von Robiquet und Vauquelin entdeckte Asparagin wurde auf seine optischen Eigenschaften zuerst von Pasteur[1]) untersucht, welcher fand, dafs es in wässeriger Lösung die Polarisationsebene nach links, in alkalischer verstärkt nach links, in saurer nach rechts drehe. Er wandte Natronlauge, Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Citronensäure an.

Champion und Pellet[2]) fanden, dafs ein geeigneter Zusatz von Essigsäure die Drehung aufhebe, und benutzten das, um den störenden Einflufs des Asparagins auf optische Zuckerbestimmungen des Saftes der Runkelrübe zu eliminieren.

Becker[3]) untersuchte die Drehung des Asparagins in einer Lösung von Natronlauge, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen, wobei er fand, dafs auch Essigsäure von genügender Stärke eine Rechtsdrehung hervorrufen könne. Dafs bei den anderen Säuren ebenfalls ein Zeichenwechsel stattfindet, entging ihm, weil er mit Konzentrationen anfing, bei denen die durch die Säuren hervorgerufenen Änderungen gröfser

---

[1]) Ann. chim. phys. III 31; 67 (1851).
[2]) Compt. rend. 82; 819 (1876).
[3]) Ber. 14; 1028 (1881).

waren, als die Linksdrehung des Asparagins in wässeriger Lösung.

Die vorliegenden Versuche erstrecken sich auf Lösungen des Asparagins, die verschiedene Säuren, Basen, Salze und einige andere Körper in wechselnden Mengen enthielten. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluſs die Natur und Masse der betreffenden Stoffe auf die Drehung des Asparagins ausübe.

Es stand mir ein groſser Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch zu Gebote; die Röhrenlänge, die ich anwandte, betrug 40 cm. Der Kreis war in Viertel-Grade geteilt, eine Trommeleinstellung gestattete Tausendstel-Grade abzulesen.

Als Lichtquelle benutzte ich einen Auerbrenner, vor den Absorptionsflüssigkeiten gestellt wurden. Herr Dr. Rimbach war gerade damit beschäftigt zu untersuchen, ob das von Lippich[1]) benutzte Rohr zur Reinigung des Natriumlichtes („Strahlenfilter“) sich nicht auch eigene, um aus dem Auerbrenner Strahlen von der mittleren Wellenlänge der Linie D zu erhalten. Versuche in dieser Richtung werden im Laboratorium fortgesetzt. Ich konnte, da es sich bei mir nur um kleine Winkel handelt (bei gröſseren treten störende Farbenerscheinungen auf), diese Anordnung gebrauchen, was insofern angenehm war, als das Natriumlicht verschiedene Übelstände hat. NaCl ist für längere Röhren zu lichtschwach, NaBr verdampft dagegen so

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 12; 341 (1892).

schnell, dafs man immer fürchten mufs, durch Erneuern des NaBr zur Unterbrechung der Beobachtung gezwungen zu werden, dabei wird aber das Auge vom grellen Lichte so geblendet, dafs die weiteren Einstellungen ungenauer werden.

Das Absorptionsrohr hatte zwei Kammern, von denen die eine 10 cm, die andere 1·5 cm lang war, beide wurden vollständig bis oben gefüllt. Die erste enthielt eine bei 6° gesättigte Lösung von Kaliumdichromat, die andere schwefelsaures Uranoxydul, 3·66 g in 100 ccm. Zwei eingeriebene Stöpsel schlossen die Flüssigkeiten luftdicht ab, was für die Uranlösung von besonderer Wichtigkeit ist, weil sonst Oxydation eintritt. Auch nach drei Monaten war das Rohr noch brauchbar, der Auerbrenner mufste dagegen nach einiger Zeit erneuert werden, weil er zu lichtschwach wurde. Da der Nullpunkt kleinen periodischen Schwankungen unterworfen war, die mit dem Gasdrucke in Zusammenhang zu stehen schienen, so machte ich zu jeder Beobachtung eine Nullpunktsbestimmung; vor und nach einem Versuche war dagegen der Nullpunkt immer konstant. Ich machte in der Regel 10 Einstellungen und nahm daraus das Mittel; nur wenn durch eine Trübung der Flüssigkeit oder durch individuelle Ursachen die Beobachtungen mehr als gewöhnlich von einander abwichen, vergröfserte ich die Anzahl der Ablesungen.

Um zu prüfen, wie weit die mit Hülfe des Auer'schen Lichtes erhaltenen Drehungswinkel von denjenigen mit Natronlicht abweichen, wurde eine Anzahl Flüssigkeiten von verschieden starker Drehung auf beide Arten geprüft.

Auerlicht.	Na-licht.	Differenz.
5·718	5·748	+ 0·030
4·598	4·620	+ 0·022
0·319	0·309	— 0·010
0·308	0 311	+ 0·003
0·280	0·298	+ 0·018

Nach dreimonatlichem Gebrauche des Rohres:

1·944	1·964	+ 0·020

Es würde nun zur Umrechnung der bei Auerlicht gefundenen Winkel in solche des Natriumlichtes für die hier in Betracht kommenden Winkel von 0 bis 3·5° folgende Formel genügen:

$$\alpha_D = 1{\cdot}006\ \alpha$$

und, da bei der hier eingehaltenen Versuchsordnung die spezifische Drehung etwa 10 mal so grofs wie die beobachtete Ablenkung ist:

$$[\alpha]_D = 1{\cdot}06\ [\alpha].$$

Dafs die angeführten Zahlen nicht ganz mit dieser Formel übereinstimmen, liegt daran, dafs die einen Wechsel der Lichtquelle begleitenden Helligkeitsdifferenzen die Empfindlichkeit des Auges herabsetzen, so dafs es nicht so sicher die gleiche Beschattung zu erkennen vermag.

Die Temperatur hat einen Einflufs auf die Drehung der Asparaginlösungen. Ich gebe die Versuche vollständig wieder um die Beurteilung der Einstellungen zu gestatten. Es wurde eine Lösung, die 24 g Asparagin und 0·63 g HNO_3 (= $^1/_{10}$ normal) im Liter enthielt, bei den Temperaturen 15·1, 20·1, 25·2° untersucht.

	α		
Nullpunkt	t = 15·1°	t = 20·1°	t = 25·2°
1·609	0·197	0·287	0·335
603	215	284	352

	α		
Nullpunkt	$t = 15{\cdot}1^0$	$t = 20{\cdot}1^0$	$t = 25{\cdot}2^0$
1·620	0·190	0·269	0·332
608	203	261	335
608	190	276	331
612	206	261	353
603	197	263	322
616	216	270	331
613	209	284	350
600	219	284	353
1·609	0·204	0·274	0·339

Die Winkel sind also für

$t = 15{\cdot}1^0 \quad \alpha = +\,1{\cdot}405^0$
$t = 20{\cdot}1^0 \quad \alpha = +\,1{\cdot}335^0$
$t = 25{\cdot}2^0 \quad \alpha = +\,1{\cdot}270^0$

Die Dichtebestimmungen (δ) ergaben

$$\delta_{15{\cdot}1} = 1{\cdot}00941$$
$$\delta_{20{\cdot}1} = 1{\cdot}00844$$
$$\delta_{25{\cdot}2} = 1{\cdot}00730$$
$$l = 4 \text{ dm}.$$

Daraus ergeben sich nun folgende spezifische Drehungen $[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l.\ c}$

$$[\alpha]_{15{\cdot}1} = 14{\cdot}62^0$$
$$[\alpha]_{20{\cdot}1} = 13{\cdot}90^0$$
$$[\alpha]_{25{\cdot}2} = 13{\cdot}24^0$$

Die Beobachtungen des Nullpunktes gehören zu den guten, die in der vierten Kolumne zu den schlechten.

Da Verschiedenheit in der Temperatur so beträchtlich auf den Drehungswinkel einwirkt, mufste die Temperatur konstant gehalten werden, was in der bekannten Weise geschah. Das von einem Blechmantel umgebene Polarisationsrohr wurde von Wasser umspült. Als Reservoir diente mir ein mit einem Rührer versehenes Gefäfs von

circa 55 Liter Inhalt. Durch Gasflammen konnte die gewünschte Temperatur erreicht werden, zwei Thermometer, eines oben, das andere unten, zeigten an, ob das Wasser gleichmäfsig erwärmt sei. Empirisch fand sich leicht die Gröfse der Abkühlung in der Röhrenleitung (je nach der Zimmertemperatur $0{\cdot}1-0{\cdot}3^0$), so dafs mit nicht viel Mühe die Temperatur in der Polarisationsröhre auf $20^0 \pm 0{\cdot}1^0$ gehalten werden konnte.

Das Asparagin hat in Lösungen die Neigung, sich in Asparaginsäure zu verwandeln, was sich in einer Abnahme der Drehung zeigt, da Asparaginsäure schwächer dreht. Am schnellsten geht diese Zersetzung in alkalischer Lösung unter Ammoniakentwickelung vor sich. Doch vermögen auch Säuren dieselbe Umwandelung unter Bildung des betreffenden Ammonsalzes zu bewirken, wie es schon Pasteur zeigte. Er kochte eine salpetersaure Asparaginlösung längere Zeit und fand, dafs sie dann ebensoviel drehte, wie eine äquivalente Asparaginsäurelösung mit demselben Gehalte von HNO_3. Derselbe Prozefs geht aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer, vor sich.[1]) Auch in wässeriger Lösung geht dieselbe Umwandelung allmählich von statten.

Es folgen darauf bezügliche Beobachtungen.

Zeit in Stunden	24 g. Asp. im Liter
0	— 0·498
20	— 0·478

[1]) Die Vernachlässigung der Zersetzung des Asparagins in saurer Lösung ist wohl der Grund, weshalb die Zahlen von Becker (a. a. O.) nicht den Grad der Genauigkeit haben, der sich nach der sonst aufgewandten Sorgfalt hätte erwarten lassen.

Zeit in Stunden	24 g Asp. + 36·5 g HCl i. L.
0	+ 2·762
17	+ 2·717
	24 g Asp. + 292 g HCl i. L.
0	+ 2·954
2	+ 2·929
24	+ 2·674

Ich beobachtete daher immer unmittelbar nach dem Mischen, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Nur einmal trat eine kleine Zunahme der Drehung ein, und zwar bei der 8fach normalen Milchsäure; das wird wohl daran gelegen haben, dafs die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes, das sonst sofort erfolgt, bei der Zähigkeit der Milchsäure einige Zeit erforderte.

Die benutzten Stoffe waren gröfstenteils von Kahlbaum bezogen und genügend rein. Das Asparagin war ein gut krystallisiertes Präparat, das beim Trocknen bei 100° 11·96% Wasser abgab (theor. 12·00%).

Bei sämtlichen Versuchen befand sich im gleichen Volum dieselbe Menge Asparagin, und zwar 24 g im Liter, was 0·16 Grammmolekeln entspricht. Wenn es sich um Säuren, Alkalien etc. geringer Konzentration handelte, wurde folgendermafsen verfahren: 7·5 g Asparagin wurden in 250 ccm Wasser gelöst, unter gelindem Erwärmen, ohne die Temperatur von 40° zu überschreiten, weil nach einem Erhitzen auf 100° sich schon eine Abnahme der Drehung zeigte, also Asparaginsäurebildung eingetreten war. Es wurden nun 40 ccm mit einer Pipette abgehoben, darauf a ccm der anderen Lösung und 10—a ccm Wasser hinzu-

gefügt. Dieses war zulässig, weil bei verdünnteren Lösungen keine Volumveränderung eintritt, was sich auch im linearen Anwachsen der Dichte zeigt. Bei konzentrierteren Lösungen wurde 1·2 g Asparagin in ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt gethan, darauf die Säure hinzugefügt und bis zur Marke mit Wasser nachgefüllt. In beiden Fällen waren 24 g Asparagin im Liter.

Der Gehalt der Säuren, Alkalien u. s. w. wurde meistens durch Titrieren ermittelt; wo das nicht anging, entweder gewogene Mengen gelöst oder gewichtsanalytische Bestimmungen ausgeführt.

In den folgenden Tabellen bedeutet k die Anzahl der Grammäquivalente im Liter des zum Asparagin hinzugefügten Stoffes (die Normalität), α den beobachteten Winkel, $[\alpha]$ die spezifische Drehung nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{c.\ l}$$

wo c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm, hier 2·4; l die Länge der Röhre in Dezimetern, hier 4 bedeutet.

Für die wässerige Lösung des Asparagins war

$$\alpha = -0{\cdot}494$$
$$[\alpha] = -5{\cdot}15.$$

Das in der vierten Kolumne stehende A wird gefunden nach der Gleichung:

$$A = [\alpha] + 5{\cdot}15$$

d. h. A giebt an, wieviel sich die spezifische Drehung des Asparagins nach links (—) oder rechts (+) durch Gegenwart des anderen Stoffes ändert. In der Tafel ist auch der Winkel für das wässerige Asparagin, — 5·15, der

Nullpunkt. Auf der Abscisse sind die Werte von k. auf der Ordinate die von A abgetragen.

I. Säuren.

1. Salpetersäure.

k	α	$[\alpha]$	A
0·02	— 0·070	— 0·73	+ 4·42
0·04	+ 0·254	+ 2·65	7·80
0·06	0·631	6·57	11·72
0·08	0·982	10·23	15·38
0·10	1·335	13·91	19·06
0·12	1·586	16·52	21·67
0·14	1·860	19·38	24·53
0·16	2·075	21·61	26·76
0·18	2·217	23·09	28·24
0·2	2·344	24·42	29·57
0·3	2·537	26·43	31·58
0·4	2·595	27·03	32·18
0·5	2·628	27·38	32·53
0·6	2·683	27·95	33·10
0·8	2·720	28·33	33·48
1	2·747	28·61	33·76
1·2	2·775	28·91	34·06
1·6	2·822	29·40	34·55
2	2·884	30·05	35·20
4	3·034	31·60	36·75
6	3·156	32·88	38·03
8	3·231	33·66	38·81

2. Salzsäure.

0·02	— 0·105	— 1·09	+ 4·04
0·04	+ 0·289	+ 3·01	6·16
0·06	0·650	6·77	11·92
0·08	1·000	10·42	15·57
0·10	1 358	14·34	19·49
0·12	1·641	17·09	22·24
0·14	1·995	20·78	25·93
0·16	2·122	22·10	27·25
0·18	2·267	23·61	28·76

k	α	[α]	A
0·2	2·370	24·69	29·74
0·3	2·546	26·52	31·67
0·4	2·625	27·34	32·49
0·6	2·684	27·96	33·11
0·7	2·680	27·91	33·06
0·8	2·703	28·16	33·31
1	2·763	28·78	33·93
1·6	2·831	29·49	34·64
2	2·844	29·63	34·78
4	2·954	30·77	35·92
8	2·954	30·77	35·92

3. Bromwasserstoff.

0·02	— 0·097	— 1·01	+ 4·14
0·04	+ 0·250	+ 2·60	7·75
0·06	0·538	5·60	10·75
0·08	0·950	9·90	15·05
0·1	1·314	13·69	18·84
0·12	1·589	16·94	22·09
0·14	1·868	19·46	24·61
0·16	2·044	21·29	26·44
0·18	2·206	22·98	28·13
0·2	2·305	24·01	29·16
0·4	2·634	27·44	32·59
0·8	2·730	28·44	33·59
1·4	2·794	29·11	34·26
1·8	2·845	29·64	34·79
2	2·849	29·68	34·83
5	3·000	31·25	36·40
8	3·071	31·99	37·14

4. Schwefelsäure.

0·02	— 0·088	— 0·92	+ 4·23
0·04	+ 0·273	+ 2·84	7·99
0·06	0·598	6·09	11·24
0·08	0·937	9·76	14·91
0·10	1·251	13·03	18·18
0·12	1·519	15·82	20·97
0·14	1·699	17·70	22·85

k	α	[α]	A
0·16	1·921	20·01	25·16
0·18	2·055	21·41	26·56
0·2	2·153	22·43	27·58
0·3	2·414	25·15	30·30
0·4	2·534	26·40	31·45
0·5	2·601	27·09	32·24
0·6	2·680	27·92	33·07
1	2·750	28·65	33·80
1·6	2·816	29·33	34·48
2	2·859	29·70	34·85
4	2·958	30·81	35·96
5	3·002	31·27	36·42
8	3·012	31·38	36·53

5. Chlorsäure.

0·04	+ 0·247	+ 2·57	+ 7·72
0·12	1·597	16·64	21·79
0·24	2·430	25·31	30·46
0·4	2·595	27·03	32·18
0·5	2·612	27·21	32·36
0·8	2·688	28·00	33·15
1	2·706	28·19	33·34
3·5	2·916	30·39	35·54

6. Jodsäure.

0·04	+ 0·247	+ 2·57	+ 7·72
0·1	1·214	12·65	17·80
0·16	1·939	20·20	25·35
0·2	2·202	22·94	28·09
0·5	2·610	27·19	32·34
1	2·824	29·42	34·57
1·4	2·865	29·84	34·99
2	2·913	30·34	35·49

7. Phosphorsäure.

0·2	+ 0·559	+ 5·82	+ 10·97
0·4	1·149	11·97	17·12
0·6	1·505	15·68	20·83

k	α	[α]	A
1	1·893	19·72	24·87
1·2	2·036	21·21	26·36
2	2·270	23·65	28·80
4	2·501	26·05	31·20
6	2·627	27·36	32·51
8	2·693	28·05	33·20

8. Kieselfluorwasserstoff.

0·02	— 0·035	— 0·36	+ 4·79
0·05	+ 0·396	+ 4.13	9·28
0·08	0·928	9·67	14·82
0·11	1·427	14·86	20·01
0·17	2·044	21·29	26·44
0·23	2·373	24·72	29·87
0·57	2·777	28·95	34·10
0·81	2·900	30·21	35·36

9. Ameisensäure.

0·08	— 0·143	— 1·49	+ 3·66
0·24	+ 0·146	+ 1·52	6·67
0·4	0·307	3·20	8·35
0·6	0·499	5·20	10·35
0·8	0·620	6·46	11·61
1	0·741	7·72	12·87
1·2	0·816	8·50	13·65
1·4	0·926	9·65	14·80
1·6	0·986	10·27	15·42
2	1·144	11·92	17·07
4	1·620	16·88	22·03
6	1·871	19·49	24·64
8	2·080	21·67	26·82

10. Essigsäure.

0·2	— 0·326	— 3·40	+ 1·75
0·4	— 0·246	— 2·56	2·59
0·6	— 0·198	— 2·06	3·09
0·8	— 0·154	— 1·60	3·55
1·0	— 0·098	— 1·02	4·13

k	α	[α]	A
1·2	— 0·076	— 0·79	4·36
1·4	— 0·022	— 0·23	4·92
1·6	+ 0·004	+ 0·04	5·19
1·8	0·028	0·29	5·44
2	0·048	0·50	5·65
3	0·178	1·85	7·00
4	0·294	3·06	8·21
5	0·392	4·08	9·23
6	0·452	4·71	9·86
7	0·520	5·42	10·57
8	0·575	5·99	11·14

II. Propionsäure.

0·5	— 0·293	— 3·05	+ 2·10
1	0·208	2·17	2·98
1·5	0·153	1·59	3·56
2	0·134	1·40	3·75
2·5	0·102	1·06	4·09

12. Buttersäure.

0·6	— 0 262	— 2·73	+ 2·42
1	0 209	2·18	2·97
1·5	0·192	2·00	3·15
2	0·169	1·76	3·39

13. Isobuttersäure.

0·2	— 0·277	— 2·89	+ 2·26
0·6	— 0·076	— 0·79	4·36
1	+ 0·087	+ 0·91	6·06

14.* Monochloressigsäure.

0·04	+ 0·03	+ 0·6	+ 5·8
0·12	0·30	5·7	10·9
0·2	0·52	9·8	15·0
1	0·92	17·4	22·6

* Die mit * bezeichneten Substanzen sind in Dorpat untersucht. Asparagingehalt derselbe: Röhrenlänge: 2·2 dm: Ablesung: ganze Minuten; Natriumlicht; Zimmertemperatur.

15.* Dichloressigsäure.

k	α	[α]	A
0·04	+ 0·08	+ 1·5	+ 6·7
0·08	0·50	9·5	14·7
0·5	1·28	24·2	29·4

16.* Trichloressigsäure.

0·04	+ 0·17	+ 3·2	+ 8·4
0·12	0·94	17·8	23·0
0·2	1·28	24·2	29·4
1	1·48	28·0	33·2

17.* Glykolsäure.

0·04	0·19	— 3·6	+ 1·6
0·13	— 0·05	— 1·0	4·2
0·29	+ 0·10	+ 1·9	7·1
0·86	0·30	5·7	10·9
1·43	0·45	8·5	13·7

18.* Glykokoll.

0·03	— 0·27	— 5·1	+ 0·1
0·14	0·22	4·2	1·0
0·41	0·17	3·2	2·0
0·68	0·13	2·5	2·7

19. Milchsäure.

0·08	— 0·099	— 1 03	+ 4·12
0·2	+ 0·104	+ 1·08	6·23
0·4	0·450	4·69	9·84
1	0·837	8·72	13·87
2	1·290	13·44	18·59
4	1·758	18·31	23·46
8	2·288	23·83	28·98

20. Oxalsäure.

0·05	+ 0·006	+ 0 06	+ 5·21
0·1	0·487	5·07	10·22
0·15	0·890	9·27	14·42

k	α	[α]	A
0·2	1·242	12·94	18·09
0·25	1·536	16·00	21·15
0·3	1·746	18·19	23·34
0·31	1·823	18·99	24·14
0·5	2·160	22·50	27·65
0·75	2·380	24·79	29·94
1	2·453	25·55	30·70
1·4	2·551	26·57	31·72
1·5	2·577	26·84	31·99

21.* Malonsäure.

0·08	— 0·03	— 0·6	+ 4·6
0·24	+ 0 23	+ 4·5	9·7
0·4	0·40	7·6	12·8
0·47	0·50	9·5	14·7
1·4	0 90	17·0	22·2
2·33	1·00	19·0	24·2

22.* Benzolsulfosäure.

0 04	+ 0·05	+ 0·9	+ 6·1
0 12	0·73	13·9	19·1
0 2	1·20	22·7	27 9
0·4	1·45	27·5	32·7
1	1 54	29·1	34·3

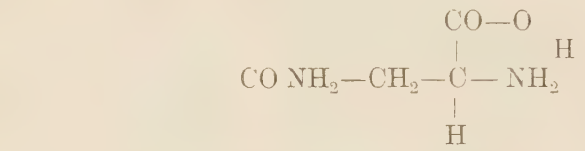
23. Phenol.

0·06	0·491	— 5·12	+ 0 03
0·13	0·474	4·94	0·21

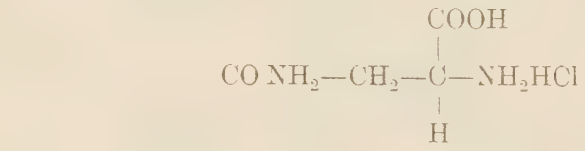
Die starken Säuren zeigen alle ein gleiches Verhalten; anfangs ändert sich die Drehung direkt proportional dem Zusatze der Säure, bis ein Äquivalent derselben auf eine Molekel Asparagin kommt; dann wächst die Drehung nur in geringerem Mafse, die Kurve macht eine recht scharfe Biegung und strebt dann allmählich einem Maximum zu, das auch bei grofsem Überschusse der Säure, wenn

50 Molekel derselben auf eine Molekel Asparagin kommen, nicht erreicht wird. (Auch bei der Salzsäure ist wohl anzunehmen, dafs die Werte von 4fach und 8fach normal etwas differieren).

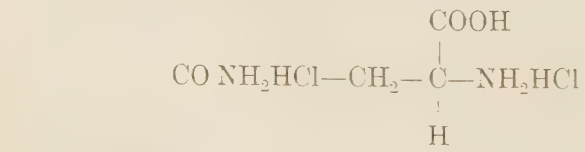
Daraus läfst sich entnehmen, dafs eine Molekel der Säure leicht, die zweite schwer gebunden wird. Wendet man die von Marckwald[1]) angegebene Konstitution des Glykokolls auf das Asparagin an, so würde ihm folgende Strukturformel zukommen:



Das eine Atom Stickstoff wäre dann fünfwertig, das andere dreiwertig. Die Verbindung der Carboxyl- mit der einen Amidogruppe würde leicht durch eine starke Säure zerstört werden, und sich der folgende Körper (bei Annahme von Salzsäure) bilden:



Bedeutend schwieriger käme dann die zweite Bindung zu stande, wo aus dem dreiwertigen erst ein fünfwertiges Stickstoffatom werden müfste:



[1]) Ber. 24; 3279 (1891).

Dessaignes[1]) giebt folgende zwei Verbindungen des Asparagins mit Salzsäure an:

2 Asp. + HCl
Asp. + HCl

Die Existenz des ersten Körpers ist sehr zweifelhaft; er hat ihn erhalten, indem er auf wasserfreies Asparagin trockenes Chlorwasserstoffgas einwirken liefs. Es war keine Garantie vorhanden, dafs eine chemische Verbindung vorlag. Zwei Analysen ergaben 10·02% und 10·98% HCl statt der von der Formel geforderten 12·11%.

Der andere Körper, Asp. + HCl ist eine wohldefinierte Verbindung; die Analyse ergab 21·39% HCl (theor. 21·65%).

Die Verbindung

Asp. + 2 HCl

dürfte sich wohl schwer isolieren lassen, da sie sich erst bei so grofsem Überschusse der Säure bildet.

Bei den schwachen Säuren zeigt sich nicht dieser starke Unterschied zwischen den beiden Bindungen, die Drehungskurve verläuft gleichmäfsig, doch auch hier werden wohl die Molekeln an beiden Stellen des Asparagins eintreten.

Die Gröfse der Drehungsänderung ist nun abhängig von der Anzahl der in die Asparaginmolekel eintretenden Säureradikale, und diese Anzahl wiederum ist eine Funktion der Reaktionsfähigkeit der Säure in der betreffenden Konzentration, eine Funktion also des Grades der elektrolytischen Dissoziation.

Das Maximum der Drehung, das entstehen würde, wenn alle Asparaginmolekeln in solche von der Form

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82; 239 (1852).

Asp. + 2HR verwandelt wären, ist in keinem Falle (auch wohl, wie schon angeführt, bei der Salzsäure nicht) erreicht worden. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden reagierenden Körpern und ihrer Verbindung, und die Masse der Säure ist nicht genügend gewesen, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Das erwähnte Maximum dürfte für alle Säuren ein ziemlich gleiches, wenn auch nicht genau dasselbe sein, jedenfalls werden die Differenzen gegenüber der Gesamtänderung in der Drehung nicht sehr in Betracht kommen. Die stärkeren Säuren bleiben in ihrem ganzen Verlaufe nahe bei einander, die schwächeren steigen langsam, aber stetig zu dem Maximalwerte an, bei den schwächsten findet freilich nur eine so geringe Bindung statt, daſs sie dort, wo die Beobachtungen abgebrochen werden mufsten, noch sehr weit von diesem Grenzwerte entfernt sind.

Der Einfluſs der Natur der Säure auf die Drehung mufs nun, von Nebenerscheinungen abgesehen, ein ähnlicher sein, wie bei allen anderen chemischen Umwandelungen, und in der That ordnen sich die Säuren in ihrer Stärke so wie dort, wo ihre Einwirkungen Messungen unterworfen worden sind (Avidität, Lösung des Calciumoxalates, Verseifung des Acetamides, Katalyse des Methylacetates, Inversion des Rohrzuckers, elektrische Leitfähigkeit: vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, erste Auflage, Band 2, pag. 779 ff). Konstanten können freilich aus der Gröfse der Drehung für die Säuren nicht angegeben werden, weil vergleichbare Zustände sich schwer finden lassen, und dort, wo es möglich wäre, bei sehr geringen Konzentrationen die Beobachtungsfehler zu sehr

in Betracht kommen, indessen läfst sich die Reihenfolge qualitativ doch mit einiger Sicherheit angeben, und folgt hier in der Tabelle I. Zum Vergleiche stelle ich nebenan unter II die Säuren nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit, unter III die Ordnung für die Katalyse des Methylacetates, unter IV für die Inversion des Rohrzuckers[1]).

I. Drehung.	II. Leitfähigkeit.	III. Methylacetat.	IV. Rohrzucker.
Kieselfluorwasserstoff	—	—	—
Jodsäure	—	—	—
Benzolsulfosäure	Bromwasserstoff	Salzsäure	Bromwasserstoff
Salpetersäure	Salzsäure	Benzolsulfosäure	Benzolsulfosäure
Bromwasserstoff	Salpetersäure	Bromwasserstoff	Chlorsäure
Schwefelsäure	Benzolsulfosäure	Chlorsäure	Salpetersäure
Salzsäure	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure
Chlorsäure	—		
Trichloressigsäure	Trichloressigsäure	Trichloressigsäure	Trichloressigsäure
		Schwefelsäure	Schwefelsäure
Dichloressigsäure	Dichloressigsäure	Dichloressigsäure	Dichloressigsäure
Oxalsäure	Oxalsäure	Oxalsäure	Oxalsäure
Phosphorsäure	Phosphorsäure	—	Phosphorsäure
Monochloressigsäure	Monochloressigsäure	Monochloressigsäure	Monochloressigsäure
Malonsäure	Malonsäure	Malonsäure	Malonsäure
Milchsäure			
Ameisensäure	Ameisensäure	Ameisensäure	Ameisensäure
Glykolsäure	Glykolsäure	—	Glykolsäure
	Milchsäure	Milchsäure	Milchsäure
Isobuttersäure			
Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure
Glykokoll	—	—	—
Propionsäure	Propionsäure	Propionsäure	—
Buttersäure	Buttersäure	Buttersäure	—
	Isobuttersäure	Isobuttersäure	Isobuttersäure
Phenol	—	—	—

[1]) Ostwald, J. pr. Ch. 30: 95 (1884).

Im Wesentlichen stimmen die vier Kolumnen mit einander überein. Auffallend ist es, dafs die Kieselfluorwasserstoffsäure am allerstärksten wirkt, während sie im übrigen chemischen Verhalten nicht zu den stärkeren gehört; höchst wahrscheinlich kommen da hydrolytische Dissoziationen in Betracht[1]). Die Mineralsäuren, die Jod- und Chlorsäure, die Benzolsulfosäure haben einen ziemlich gleich starken Einfluſs auf die Drehung, doch ist im Speziellen in allen vier Tabellen keine Übereinstimmung vorhanden. Von der Trichloressigsäure an abwärts besteht jedoch ein unverkennbarer Parallelismus. Die Schwefelsäure zeigt sich nur bei den beiden ersten Prozessen als stärker, bei den beiden anderen schwächer, als die Trichloressigsäure. Abweichend von ihrem sonstigen Verhalten zeigen sich bei der Drehung die Milchsäure und die Isobuttersäure. Während die erstere sich sonst hinter die Glykolsäure ordnet, ist sie hier sogar stärker, als die Ameisensäure. Die Isobuttersäure, in der Regel schwächer, als ihre Isomere von normaler Konstitution, zeigt sich in ihrer Wirkung auf die Drehung stärker als die Essigsäure.

Sonst zeigt alles seinen regelmäfsigen Verlauf. Die Fettsäuren werden mit steigendem Kohlenstoffgehalte schwächer, ebenso die zweibasischen gesättigten Säuren. Die Essigsäure wird durch die eintretende Amidogruppe schwächer, jedes Chloratom verstärkt ihre Wirkung, die Trichloressigsäure nähert sich ganz den Mineralsäuren.

[1]) Vergl. Ostwald, Allg. Chem. II, pag. 852.

II. Basen.

1. Kaliumhydroxyd.

k	α	[α]	A
0·06	— 0·622	— 6·48	— 1·33
0·12	0·780	8·13	2·98
0·2	0·892	9·29	4·14

2. Natriumhydroxyd.

0·06	— 0·603	— 6·28	— 1·13
0·12	0·760	7·92	2·77
0·2	0·873	9·09	3·94

3.* Lithiumhydroxyd.

0·12	— 0·43	— 8·1	— 2·9
0·2	0·49	9·2	4·0

4. Ammoniak.

0·06	— 0·600	— 6·25	— 1·10
0·12	0·712	7·42	2·27
0·2	0·789	8·22	3·07

Die Kurve für die durch Alkalien bewirkte Änderung in der Drehung des Asparagins müfste einen gleichmäfsigen Verlauf zeigen, ohne solch einen Knick, wie bei den Säuren, weil hier nur eine Bindung, die Neutralisation der Carboxylgruppe stattfindet; es konnten aber nur verdünnte Lösungen angewandt werden, da bei etwas gröfserer Konzentration der auftretende Ammoniakgeruch die Zersetzung des Asparagins anzeigte; es wurde daher nur bis 0·2 fach normal gegangen. Entsprechend den aus dem elektrischen Leitungsvermögen sich ergebenden Affinitätsgröfsen[1]), wirken die Hydroxyde des Kalium, Natrium, Lithium ziemlich gleich, das Ammoniak ist schwächer, wenn auch nicht in dem Mafse, wie bei dem Leitungsvermögen ($K : NH_3 = 6 : 1$).

[1]) J. pr. Ch. 33, 352 (1886).

Pasteur giebt an (a. a. O.), dafs das Ammoniak stärker als Natriumhydroxyd die Linksdrehung vermehre. Das liegt jedenfalls daran, dafs er nicht äquivalente Lösungen angewandt hat: da er aber nur die Gesamtmenge der inaktiven Stoffe ($NH_3 + H_2O$, $NaOH - H_2O$) angeführt hat, so läfst es sich nicht nachrechnen.

III. Salze.

1. Kaliumbromid.

k	α	[α]	A
0·25	— 0·196	— 2·04	+ 3·11
0·5	+ 0·013	+ 0·14	5·29
0·82	0·222	2·31	7·46

2. Kaliumchlorid.

0·25	— 0·183	— 1·91	+ 3·24
0·5	+ 0·020	+ 0·21	5·36
0·69	0·144	1·50	6·65

3. Kaliumjodid.

0·25	— 0·171	— 1·78	+ 3·37
0·5	+ 0·048	+ 0·50	5·65
0·88	0·356	3·71	8·86

4. Kaliumnitrat.

0·25	— 0·208	— 2·17	+ 2·98
0·4	0·100	1·04	4·11

5. Kaliumsulfat.

0·24	— 0·130	— 1·35	+ 3·80

6. Natriumbromid.

0·25	— 0·204	— 2·13	+ 3·02
0·5	— 0·006	— 0·06	5·09
0·71	+ 0·129	+ 1·34	6·49

7. Natriumchlorid.

k	α	[α]	A
0·25	— 0·195	— 2·03	+ 3·12
0·5	0·000	0·00	5·15
0 95	+ 0·277	+ 2·89	8·04

8. Natriumjodid.

0·25	— 0·212	— 2·21	+ 2·94
0·5	— 0·010	0·10	5·05
0·96	+ 0·320	+ 3·33	8·48

9. Natriumphosphat (Na_2HPO_4).

0·25	— 0·281	— 2·93	+ 2·22
0·37	0·202	2·10	3·05

10. Natriumacetat.

0·25	— 0·224	— 2·33	+ 2·82
0·5	— 0·030	— 0·31	4·84
0·8	+ 0·138	+ 1·44	6·59

11. Ammoniumchlorid.

0·25	— 0·181	— 1·89	+ 3·26
0·5	+ 0·026	+ 0 27	5·42
1	0·294	3·06	8·21

12. Baryumacetat.

0·25	+ 0·073	+ 0·76	+ 5·91
0·5	0·420	4·38	9·53

Da das Asparagin auch mit Salzen Verbindungen eingeht (cf. Dessaignes, a. a. O., u. A.), so liefs sich erwarten, dafs auch diese von Einflufs auf die Drehung des Asparagins sein würden, was sich auch bestätigte. Die Salze der Basen K, Na, NH_3 mit den Säuren HCl, HBr, HJ, HNO_3 wirken auf die Drehung alle ziemlich gleich stark; K_2SO_4 ist noch etwas stärker. Na_2HPO_4 etwas schwächer.

Merkwürdig ist es, dafs die Salze der Essigsäure viel stärker wirken, als sie selbst, das Baryumacetat sogar die Ameisensäure übertrifft.

IV. Körper verschiedener Klassen.

1. Glycerin.

k	α	[α]	A
10 ccm	— 0·502	— 5·23	— 0·08

2. Methylacetat.

5 ccm	— 0·640	— 6·67	— 1·52

3. Aceton.

2 ccm	— 0·545	— 5·68	— 0·53

4. Formaldehyd (Natriumlicht).

0·2	— 5 066	— 53·14	— 47·99

Während das Phenol noch den Charakter einer schwachen Säure trägt, vergröfsern die Alkohole, von denen ich aufser dem Glycerin noch den Methyl- und Aethylalkohol untersuchte, um ein geringes die Linksdrehung des Asparagins. In demselben Sinne wirken Methylacetat (im Gegensatze zu den Metallacetaten) und Aceton.

Eine Ausnahmestellung kommt dem Formaldehyd zu, bei dem ich wegen des grofsen Winkels Natriumlicht anwandte. Es bewirkt Multirotation, ein konstanter Winkel hatte sich erst nach 24 Stunden eingestellt, und zwar gaben 0·2 Grammmolekeln eine Änderung der spezifischen Drehung von 47·99° nach links, mehr also, als die stärksten Säuren nach rechts den Winkel drehen. Auf

die dabei stattfindenden Vorgänge bin ich nicht näher eingegangen.

Diese Arbeit begann ich in Dorpat auf Anregung des Herrn Dr. Tammann, dem ich hiermit meinen Dank für seine freundliche Unterstützung ausspreche.

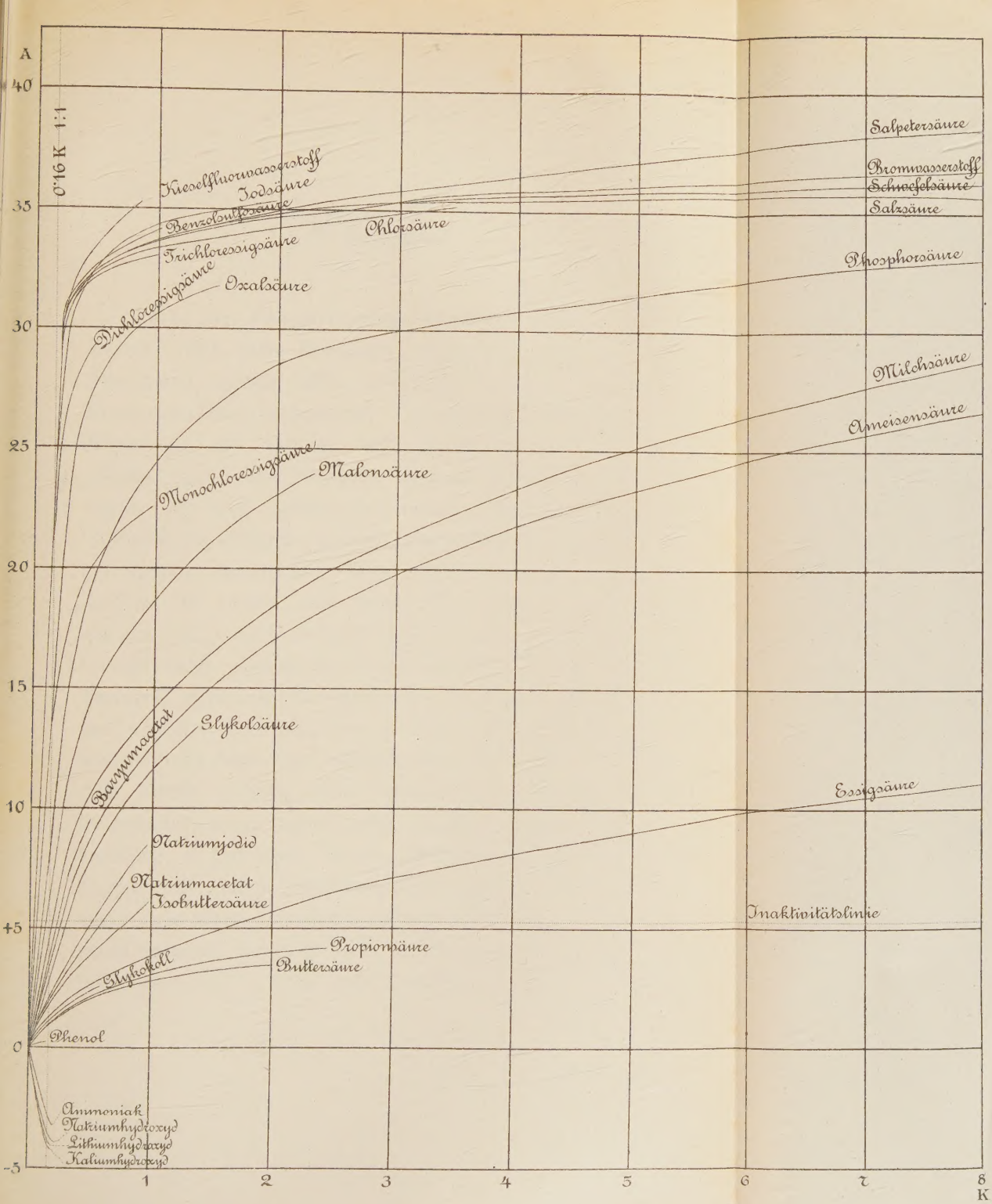
Im zweiten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin, wo mir ein gröfserer Polarisationsapparat zu Gebote stand, wiederholte und erweiterte ich die Versuche. Dem Leiter dieses Institutes, dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Landolt, sowie den Herren Dr. Jahn und Dr. Rimbach sage ich für das liebenswürdige Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, herzlichen Dank.

Thesen.

1. Die von Guye aufgestellte Hypothese über die Abhängigkeit der Drehung von der Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatome befindlichen Radikale ist unhaltbar.

2. Die Valenztheorie genügt nicht zur Erklärung verschiedener Erscheinungen.

3. Der Unterricht der Mathematik und Physik in derselben Klasse von Gymnasien und Realschulen sollte immer in der Hand eines und desselben Lehrers sein.


A
40
35
30
25
20
15
10
+5
0
-5
0·16 K 1:1
Kieselfluorwasserstoff
Jodsäure
Benzolsulfosäure
Trichloressigsäure
Dichloressigsäure
Oxalsäure
Chlorsäure
Salpetersäure
Bromwasserstoff
Schwefelsäure
Salzsäure
Phosphorsäure
Milchsäure
Ameisensäure
Monochloressigsäure
Malonsäure
Glykolsäure
Baryumacetat
Essigsäure
Natriumjodid
Natriumacetat
Isobuttersäure
Inaktivitätslinie
Glykokoll
Propionsäure
Buttersäure
Phenol
Ammoniak
Natriumhydroxyd
Lithiumhydroxyd
Kaliumhydroxyd
1
2
3
4
5
6
7
8
K

VITA.

Natus sum Paulus Blosfeld Mitaviae die VIII mensis Maii a. 1864 patre Hermanno, matre Augusta e gente Scheumann, quibus adhuc viventibus magnopere gaudeo. Fidem confiteor evangelicam. Gymnasium frequentavi Mitaviense, ubi vere a. 1884 maturitatis testimonium adeptus sum. Quo instructus autumno eiusdem anni receptus sum inter sodales Universitatis litterarum Dorpatensis litteris chemicis, physicis, mathematicis, technologicis operam navaturus. Anno 1889 candidati gradum adeptus, ab eodem anno usque ad a. 1891 in instituto chemico, cui v. cl. C. Schmidt (†) praecerat, adiutoris officio functus sum. Deinde ab a. 1891 usque ad annum 1893 Petropoli gymnasii St. Catharinae scientiae mathematicae magister fui. Autumno a. 1893 denique Berolinum transmigravi ibique per semestre hibernum a. 1893/94 iisdem litteris operam dedi. Docuerunt me Proff. Drr. C. Schmidt, quem nuper nobis ereptum valde lugemus, Lemberg, v. Oettingen, Staude, Helmling, Grewingk (†), Dorpatenses, quibus omnibus gratias ago quam maximas. Quod nunc litteris mandatur opusculum Dorpati Dr. Tammann suadente incohavi, Berolini autem in instituto chemico altero, cui v. cl. Landolt praest, auxi et emendavi.

Druck von Alb. Sayffaerth, Berlin S.
Prinzenstrasse 33.